

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCLXXXIX.  
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

**Chimica.** — *Sulla condensazione degli eteri formico e succinico.* Nota di F. ANDERLINI ed EDOARDO BORISI (1), presentata dal Corrispondente NASINI.

« Benchè i lavori compiuti per ottenere dei prodotti di condensazione fra eteri composti della serie grassa sieno già numerosi (2) tuttavia non ci venne fatto di trovare cenno che sieno stati cimentati i due eteri formico e succinico. Come verrà dimostrato in seguito i due eteri reagiscono in presenza dell'etilato sodico o potassico, come altri eteri congeneri ed il prodotto della reazione offre all'analisi dei numeri concordanti colla formola  $C^9 H^{14} O^5$  quale si conviene ad un'etere formil succinico.

« Le esperienze riferite nel presente scritto furono eseguite quasi tutte alcuni mesi or sono coll'obiettivo di studiare successivamente i derivati che si potessero ottenere da questo etere; ma alcune circostanze, che qui sarebbe inutile di esporre, impedirono il proseguimento delle ricerche, che del resto furono qualche tempo fa riprese da uno di noi ed attualmente in corso di esecuzione.

« Essendosi riaccesa in questi ultimi mesi la discussione intorno alla costituzione dell'etere acetacetico, siamo indotti a pubblicare i presenti cenni allo scopo di prender data.

« La preparazione dell'etere formilsuccinico affinchè riesca, richiede l'osservanza di alcune precauzioni e perciò crediamo non inutile di qui esporre il procedimento da noi seguito con qualche dettaglio.

« Quantità equimolecolari di etere formico ed etere succinico si fanno arrivare molto lentamente, goccia a goccia sopra un peso molecolare di etilato sodico stemperato nell'etere anidro e raffreddato con ghiaccio.

« È necessario che l'alcolato sodico non contenga soda la quale riesce dannosa e perciò abbiamo preferito prepararlo nel recipiente stesso in cui si fa compiere la reazione, facendo, cioè, sciogliere il sodio nell'alcole assoluto alquanto in eccesso, che poi viene allontanato colla distillazione, in corrente d'idrogeno, e quando la massa diventa pastosa portandola gradatamente ma rapidamente a  $200^\circ$  in bagno ad olio, finchè l'etilato si secca completamente. In tal modo si ottiene una massa bianchissima, molto porosa e che facilmente si stempera nell'etere, rimestando con un pestello, nello stesso recipiente.

« Dopo che tutto il miscuglio dei due eteri si è messo a contatto col-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica dell'Università di Padova.

(2) Ci asteniamo dalle citazioni, perchè oltre al riescire molto numerose si trovano qua e là nelle recenti pubblicazioni di Nef. Ann. d. chem. CCLXVI; di Pechmann: Berl. d. d. chem. Gesell. XXV, 1040; di Claisen. Ivi 1776.

l'etilato sodico si abbandona al riposo, il liquido molto torbido durante le prime ore, incomincia ad assumere una tinta gialla e si chiarifica alquanto. Trascorso un tempo che varia da 1 a 2 giorni, si forma un deposito di minutissimi aghi bianchi riuniti in mammelloni raggiati ai quali sovrasta un liquido ranciato, limpido. Se si raccoglie su di un filtro la massa cristallina, essa si colora in roseo vivo al contatto dell'aria, poi cade in delinquescenza colorandosi in giallo, ed è pure gialla la soluzione acquosa.

- Il prodotto della condensazione dei due eteri si separa dalla sua combinazione sodica, ora descritta, sciogliendo questa nell'acqua; col riposo essa si divide in due strati liquidi che si separano mediante un imbuto a chiavetta. Il liquido inferiore acquoso a reazione fortemente alcalina si agita ripetutamente con etere, il quale assume una bella fluorescenza celeste simile a quella dei sali di chinina. La soluzione alcalina si tratta con acido cloridrico in leggero eccesso e si estrae con etere, il quale distillato lascia un residuo oleoso, giallognolo che distillato nel vuoto passa a 115°-116° alla pressione di 10 mm. ed a 125°-126° circa a 16 mm. di pressione. Altre frazioni in piccole quantità distillano a temperature diverse.

- La distillazione del prodotto bruto è malagevole, perchè il prodotto principale è accompagnato da altri che si decompongono e ciò impedisce di proseguire talvolta perchè i gas che si sviluppano fanno alzare molto la pressione. Si evita in gran parte questo inconveniente trattando la soluzione eterea dell'etere formilsuccinico bruto con carbonato potassico, col quale forma un composto solido che si lava con etere anidro per decantazione e poi si decompone con acido cloridrico procedendo del resto come pel composto sodico.

- Coll'etilato potassico abbiamo, procedendo come coll'etilato sodico, ottenuto un corpo che sembra identico. Le analisi ai N. III e IV furono eseguite colle frazioni che distillarono intorno a 124°-126° a 16 mm. di pressione.

- Il corpo ottenuto coll'etilato sodico distillato a 125°-126° a 16mm. di pressione fornì i numeri della analisi al N. I, lo stesso corpo distillato a 115°-116° a 16 mm. di pressione fornì i numeri al N. II.

I. 0,2145 gr. di sostanza diedero 0,4230 gr. di CO<sup>2</sup> e 0,1410 gr. di H<sup>2</sup>O  
 II. 0,1562 " " " 0,3054 gr. di CO<sup>2</sup> e 0,1010 gr. di H<sup>2</sup>O  
 III. 0,2305 " " " 0,4526 gr. di CO<sup>2</sup> e 0,1508 gr. di H<sup>2</sup>O  
 IV. 0,3069 " " " 0,6049 gr. di CO<sup>2</sup> e 0,2015 gr. di H<sup>2</sup>O

- In 100 parti:

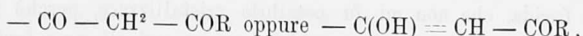
	trovato				calcolato per C <sup>9</sup> H <sup>14</sup> O <sup>5</sup>
	I.	II.	III.	IV.	
C	53,78	53,32	53,55	53,75	53,46
H	7,30	7,18	7,26	7,29	6,93

- L'etere formilsuccinico è un liquido incolore, un po' oleoso di odore debole, aromatico, gradevole. Insolubile nell'acqua e invece mescolabile in tutte le proporzioni coll'alcole e coll'etere.

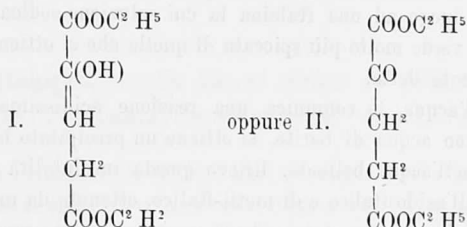
« Trattando l'etere formilsuccinico con cloridrato di idrossilamina e carbonato potassico nelle proporzioni equimolecolari si ottiene un liquido oleoso, che è probabilmente l'ossima corrispondente, che riduce il liquido di Fehling.

« Col cloruro ferrico l'etere formilsuccinico si colora in violetto intenso, mentre il prodotto della reazione coll'idrossilamina con lo stesso cloruro ferrico si colora in giallo bruno, che lentamente all'aria passa al violetto diluendo con acqua.

« Per quanto riguarda la costituzione dell'etere formilsuccinico, due sono le formole che si possono addottare, a seconda cioè che si ammette in simili composti l'aggruppamento atomico.



considerando il nostro etere quale derivato dell'acetacetico allo stesso titolo dell'ossalacetico (1), ed allora deve essere modellato su l'una o l'altra delle formole proposte per l'etere acetacetico e quindi sarà o



« Nelle sopra citate memorie di Nef e di Claisen sono espote le vedute di questi due chimici intorno alla costituzione dell'etere acetacetico per modo che la I trova appoggio in quella del primo e la II in quella del secondo, che esso suffraga inoltre con considerazioni di ordine fisico ».

**Chimica.** — *Sui prodotti di ossidazione degli acidi santononici. Di-para-xilile e difenile* (2). Nota preliminare di G. GRASSI-CRISTALDI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

« Se la soluzione sodica dell'acido santononico o del suo isomero viene trattata a caldo con una soluzione di permanganato potassico e si protrae l'azione di questo finchè non venga più ridotto, si ottiene, previa decolorazione con acido solforoso e separazione dall'ossido di manganese, un liquido incolore che, reso acido con acido solforico, non dà luogo ad alcun precipitato. Agitandolo con etere quattro o cinque volte, si estrae uno sciroppo denso

(1) Wislicenus, Liebig's Ann. Bd. 246, p. 315.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.